

SINTEZA E PORFIRINAVE DHE METALO-POFIRINAVE. EFEKTI I ZËVENDËSUESVE NË QËNDRUESHMËRINË E TYRE SI KATALIZATORË EPOKSIDIMI TË OLEINAVE

SYNTHESIS OF NEW PORPHYRINS AND METALLO-PORPHYRINS. EFFECT OF SUBSTITUTES GROUPS IN THERE STABILITY AS CATALYSTS OF OLEFIN EPOXIDATION

ARTAN TREBICKA^{*1}, KEJDA KRISTO², ODETA KOJA², BANFI STEFANO³, PENSO MICHELE³

¹ Departamenti i Biologjisë, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës

² Departamenti i Fizikës, Fakulteti i Shkencave Natyrore, Universiteti i Tiranës

³ Universita' degli Studi di Milano, Dipartimento di Chimica Organica e Industriale

Email: atrebicka@yahoo.it

PERMBLEDHJE

Sinteza e porfirinave në laborator ka ardhur si nevojë e të kuptuarit të mekanizmit të veprimit të profirinave natyrore, grupit heme të hemoglobinës, të citokromeve dhe të klorofilës. Të gjitha këto porfirina natyrore janë grupe prostetikë enzimash, që marrin pjesë në reaksione të ndryshme, karakteristika e të cilave është transferimi i elektroneve. Në këtë punim në analogji me porfirinat natyrore, ne kemi sintetizuar me rrugë origjinale disa tetraarilporfirina të reja me zëvendësues të ndryshëm mbi grupet aril të vendosur në pozicione të ndryshme të unazave aromatike si dhe komplekset e tyre me metale. Ne kemi përcaktuar karakteristikat kimiko-fizike të këtyre tetraaril porfirinave të reja, spektrat UV-VIS, NMR dhe MS dhe i kemi përdorur më pas si katalizatorë të epoksidimit të olefinave në dopio fazë, me qëllim studimin e faktorëve, të cilët ndikojnë në stabilitetin dhe reaktivitetin e tyre në kushtet e reaksionit. Kemi përcaktuar cilët janë këta faktorë, të cilët ndikojnë në qëndrueshmërinë dhe reaktivitetin katalitik të metalo tetraaril porfirinave.

ABSTRACT

Synthesis of porphyrins in laboratory is coming as necessity for understanding the working mechanism of natural porphyrins, heme group of hemoglobin, cytochromes and chlorophyll. All these natural porphyrins are prosthetic groups of enzymes that catalyses different reactions which features is the electron transfer. In this work in analogy with natural porphyrins, we have synthesized in original way some new tetraarylporphyrins with differently substituted on aril groups in deferent positions of aromatic rings and

also those complex with metals. We have determined the chemical-physical proprieties of these new tetraarylporphyrins, the UV-VIS, NMR, and MS spectrum and after used as catalysts of epoxidation of olefins in duple phase, with aim to study the factors who influence their stability and reactivity in the reaction conditions. We have determined these factors that influence catalytic stability and reactivity of metalo-tetraarylporphyrins.

Fjalë kyç: heme, porfirina, epoksidim, katalizë, dopio fazë.

HYRJE

Porfirinat janë një klasë e gjerë substancash organike të një rëndësie të veçantë si në aspektin biologjik ashtu dhe në atë të kimisë organike. Njohja e parë me këto substanca tepër të rëndësishme ka ardhur si rezultat i zbulimeve në fushën e Biologjisë Molekulare dhe të Biokimisë. Ato janë përbërëse kryesore të shumë molekulave, të cilat kanë një rëndësi të veçantë në botën e gjallë të tilla si mioglobinat, hemoglobina, klorofila dhe citokromet. Të gjitha këto substanca janë proteina, që për grup prostetik kanë grupin "HEMI", i cili ka natyrë porfirinike, ku porfirina komplekson një jon metalik. Më të rëndësishmet janë hemoglobina, transportuesi i vetëm i oksigjenit në gjak; citokromet, transportues elektronesh në zinxhirin e frymëmarrjes; klorofila, kapëse e energjisë diellore dhe shndërrimit të saj në energji kimike të nevojshme për qelizën fotosintetike. Duke u bazuar në rëndësinë dhe funksionin e porfirinave natyrore, një sërë studiuësh filluan të sintetizojnë porfirina dhe komplekset e tyre me metale në laborator dhe t'i përdorin si katalizatorë

të reaksioneve redox. Rothmund (11), Alder (1), Rocha Gonsalves (10, 11) dhe së fundi Lindsey (7) zbuluan rrugë të reja të sintezës së tyre. Rruga, që ne

kemi përdorur me më shumë sukses tregohet më poshtë në figurën 1:

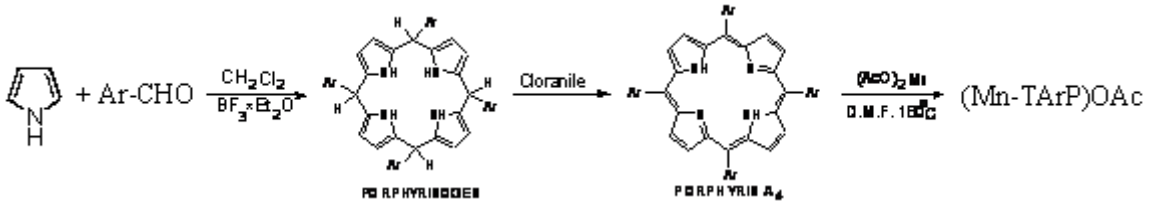


Figura 1

Ku Ar-CHO është një aldehid aromatik

Në figurë vihet re që porfirinat sintetike të sintetizuara nga ne, përmbajnë grupe aromatike, që i bëjnë ato të qëndrueshme, si shihet në Figurën 2.

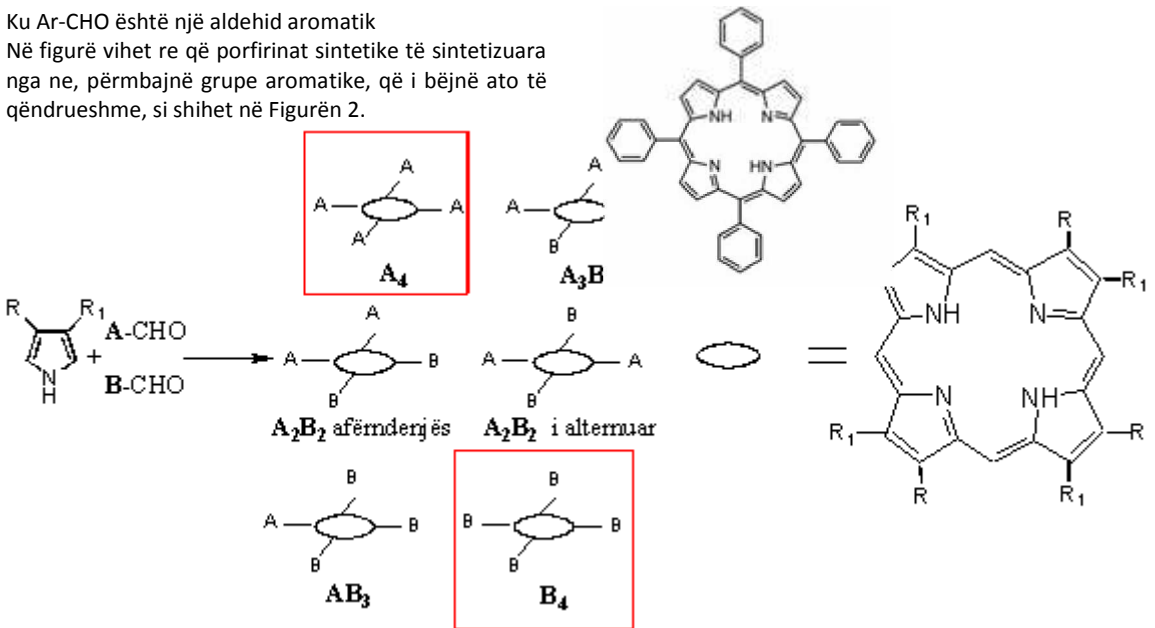


Figura 2

Në përgjithësi një porfirinë më komplekse mund të formohet nëse pirroli është i zëvendësuar dhe veprojnë dy ose më shumë aldehide aromatike të ndryshëm në raporte stekiometrinë të ndryshëm, si paraqitet në figurë. Ne në këtë punim kemi sintetizuar vetëm porfirina të tipit A_4 dhe B_4 .

Problematika e porfirinave sintetike dhe e komplekseve të tyre me metale nuk lidhet vetëm me sintezën, por edhe qëndrueshmërinë e tyre gjatë përdorimit si katalizatorë oksidimi dhe reaktivitetin si të tillë (2). Pjesë e përpjekjeve të këtij lloji është edhe ky punim, i cili përveç se ka çuar në sintezën e porfirinave dhe metalo-porfirinave të reja ka përcaktuar gjithashtu faktorët, të cilët ndikojnë në qëndrueshmërinë dhe reaktivitetin në reaksionet e epoksidimit të α -olefinave, ku ata marrin pjesë (3).

Duhet theksuar se porfirinat sintetike kanë tashmë edhe shumë përdorime të tjera shumë të rëndësishme.

Ato përdoren me sukses edhe në fushën e mjekësisë, për shembull, si fotoreceptorë për zbulimin e qelizave kanceroze apo si grupe prostetike enzimesh sintetike (5, 4).

Punimi i paraqitur ka si qëllim zgjidhjen e një sërë çështjesh:

-sintezën e tetraarilporfirinave simetrike (tre lloje) të reja të tipit A_4 dhe të komplekseve të tyre me metale.

-përdorimin e këtyre komplekseve, në analogji me metalo-porfirinat natyrore, si katalizatorë të reaksioneve të oksido-reduktimit.

-studimin e faktorëve, që ndikojnë në reaktivitetin dhe stabilitetin e metalo-tetraarilporfirinave në kushtet e reaksionit, të cilin ato katalizojnë (epoksidimi i ciklooktenit dhe 1-dodekenit).

MATERIALI E METODA

Në këtë punim ne sjellim sintezën e 3 porfirinave të reja (1, 2, 3) të tipit A_4 (Figura 3) me zëvendësues sterike dhe elektronike interesante në pozicionin orto të grupeve aril në përputhje me qëllimin e punimit, duke përdorur metodën Lindsey të paraqitur në figurën 1.

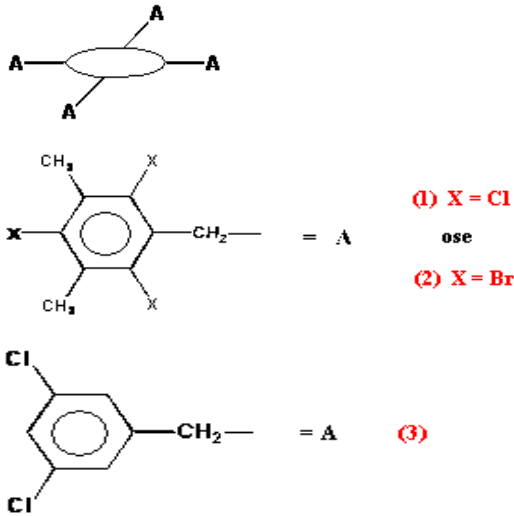


Figura 3

SINTEZA E TETRAARILPORFIRINAVE

Për të realizuar sintezën e tetraarilporfirinave u përdor metoda Lindsey e treguar më sipër.

Aldehidi dhe pirroli në raport steikiometrik në prani të CH_3COOH dhe C_2H_2 nën atmosferë argoni në mungesë absolute të ujit lihet 24 orë në përzierje të vazhdueshme. Më pas bëhet oksidimi i porfirinogjenit me kloranil dhe kryet pastrimi i përzierjes së reaktionit për të marrë arilporfirinën e pastër. Ecuri e reaktionit ndiqet me TLC.

Pastrimi i arilporfirinave është realizuar me kromatografi në kolonë SiO_2 me përdorimin e

eluentëve të ndryshëm. Pastërtia e produktit është kontrolluar me TLC, UV-VIS, 1H NMR dhe $MS-FAB^+$ m/z

SINTEZA E KOMPLEKSEVE TE TYRE ME Mn

Komplekset e arilporfirinave të u prodhuan duke vendosur porfirinat me $Mg(OAc)_2$ në tretësirë dimetilformamide (D.N.F.) në $180^\circ C$ në përzierje të vazhdueshme, në riflukt dhe atmosferë argoni (Figura 4).

Pastrimi i kompleksit u realizua në kolonë kromatografike mbi SiO_2 me eluent CH_2Cl_2 .

U realizua spektri UV-VIS i kompleksit dhe u përcaktuan karakteristikat e tij (λ_{max} dhe ϵ).

SINTEZA E ALDEIDEVE AROMAIKË

Për sintezën e porfirinave 1, 2 u sintetizuan arilaldehidet e rinj 4 dhe 5, të sintetizuar nga ne për herë të parë sipas skemës së poshtme (Figura 5):

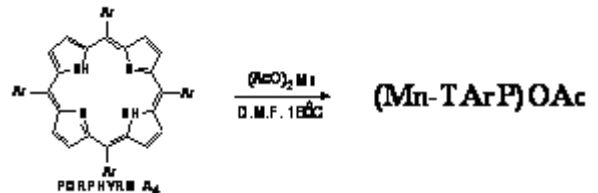


Figura 4

Secili nga aldehidet e përftuar si dhe ndërmjetësit e sintezës së tyre u kristalizuan në gjendje të pastër. Pastërtia e tyre u përcaktua me anë të pikës së tyre të shkrirjes. Për të gjitha këto substanca u përftuan spektrat karakteristike 1H NMR.

Kushtet e reaksioneve të përftimit të ndërmjetësve dhe aldehideve janë treguar shkurtimisht në Figurën. 5. Fitimi i tyre në gjendje të pastër është bërë duke përdorur kromatografinë në kolonë dhe kristalizimin.

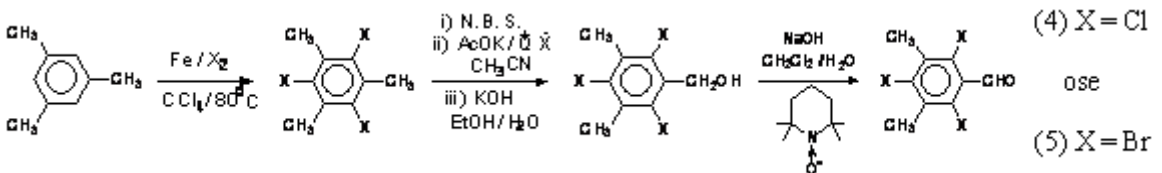


Figura 5

REAKSIONET E EPOKSIDIMIT

Komplekset e reja të tetraarilporfirinave me Mn u përdorën si katalizatorë në oksidimin e olefinave si dodeken-1 dhe ciclookten së bashku me komplekse të tjerë të sintetizuar më parë (10). Oksidimi u krye me

$NaOCl$ në dopio fazë (H_2O/CH_2Cl_2), në $0^\circ C$ në një reaktor me këmishë dopio me përzierje shumë të lartë. Si transferues faze u përdor aliquid 336 (Q^+X^-) dhe si lidhës N-heksilimidazol si në Figurën 6 (6).

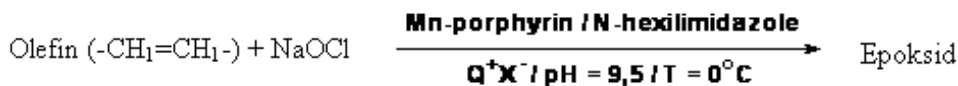


Figura 6

Ecuria e reaksionit ndoq me GC me standard të brendshëm dekanin me instrument VARIAN MODELLO 3700 i pajisur me VISTA CDS 401 chromatography data system.

QËNDRUESHMËRIA E Mn-TETRAARILPORFIRINAVE

Qëndrueshmëria e Mn-tetraarilporfirinave në kushtet e reaksionit është realizuar me anë të spektrofotometrisë me një instrument Varian-Cery 219 në gjatësinë e valës midis 750 – 350 nm, duke vlerësuar absorbancën rreth 478 nm, që është gjatësia e valës e maksimumit të absorbimit të Mn-arilporfirinave.

Tretësirat për t'u analizuar janë marrë nga po ato, që u përdorën për kinetikat. Diferenca në përqindje e absorbancës në kohë të ndryshme në krahasim me atë të kohës zero jep një vlerësim të drejtpërdrejt të sasisë së M- tetraarilporfirinave të pranishme akoma në tretësirën e reaksionit.

REZULTATET

Nr.	Product	f.p. (C°)	NMR ¹ H (δ)	UV-VIZ		MS (FAB ⁺)
				λ _{max} (nm)	ε	
4	Me ₂ Cl ₃ -Ald	192	2,6s(6H); 10,4s(1H)			
5	Me ₂ Br ₃ -Ald	228	2,7s(6H); 10,1s(1H)			
1	T(Me ₂ Cl ₃ Ph)P		-2,5bs(2H); 2,8s(24H); 8,6s(8H)	418	2,85x10 ⁵	1140
2	T(Me ₂ Br ₃ Ph)P		-2,3bs(2H); 2,9s(24H); 8,6s(8H)	425,5	4,34x10 ⁵	1674
6	Mn-T(Me ₂ Cl ₃ Ph)P			480	1x10 ⁵	
7	Mn-T(Me ₂ Br ₃ Ph)P			482	1.29x10 ⁵	

Tabela 1

DISKUTIME

Ne krahasuam rezultatet kinetike të oksidimit të olefinave me Mn-tetraarilporfirinat 1, 2 dhe 3 rezultatet e oksidimit të olefinave me Mn-tetraarilporfirinat, që nuk kanë zëvendësues në pozicionin orto të grupeve aril ose kanë në këtë pozicion grupe të vegjël apo jo elektron tërheqës. Rezultatet treguan që reaktiviteti i katalizatorit dhe stabiliteti i tij është i lidhur me praninë e zëvendësuesve në pozicionin orto.

Ne përcaktuar që janë dy faktorë, të cilët ndikojnë në reaktivitetin dhe stabilitetin e katalizatorit: 1- sa më i madh është zëvendësuesi në pozicionin orto aq më i

Gjatë realizimit të këtij punimi ne kemi arritur një seri rezultatesh domethënëse:

1. Aldehydet 4 dhe 5 u fituan të pastër si kristale të bardhë me rendiment (80 - 85%). Ne përcaktuam pikat e shkrirjes respektive dhe spektrat ¹H NMR (Tabela 1).
2. Tetraarilporfirinat e reja 1, 2 dhe 3 përgatitën për herë të parë nga ne dhe u fituan të pastra me rendiment të kënaqshëm, duke përdorur për pastrimin e tyre kromatografinë në kolonë. Ne morëm për secilën prej tyre spektrat UV-Vis. U përcaktuan λ_{max} e absorbimit dhe ε-nat karakteristikë për secilin kampion. Gjithashtu u morën spektrat MS-FAB+ dhe ¹H NMR (Tabela 1).
3. Mbas kësaj ne formuan komplekset e tyre me Mn, të cilëve iu morën gjithashtu spektrat UV-VIS (Tabela 1).
4. U realizuan epoksidimet e dy olefinave duke përdorur si katalizatorë komplekset me Mn. U vlerësua reaktiviteti i katalizatorit dhe qëndrueshmëria e tij në kushtet e reaksionit.

lartë është reaktiviteti dhe stabiliteti i katalizatorit. 2- sa më elektron tërheqës janë zëvendësuesit në orto aq më i lartë është reaktiviteti dhe stabiliteti i katalizatorit.

Kështu Mn-tetraarilporfirin 1 dhe 2 janë më reaktive dhe të qëndrueshme se të tjerat dhe Mn-tetraarilporfirina 2 është më reaktive dhe më e qëndrueshme se ajo 1 sepse ka në pozicionin orto brom (Br) ndërsa komponimi 1 ka klor (Cl).

Nga krahasimi me prova të mëparshme të qëndrueshmërisë të zhvilluara nga ne rezultoi që kemi dy faktorë bazë, që ndikojnë në reaktivitetin dhe

qëndrueshmërinë e Mn-tetraarilporfirinave në reaksionet e epoksidimit të përshkruara më sipër.

Prania e zëvendësuesve në pozicionin orto të grupeve aril.

Madhësia e këtyre zëvendësuesve.

Elektronegativiteti i tyre.

REFERENCA

1. Alder AD, et al., (1964). *Journal American Chemistry Society* 86, 3145
2. Banfi S, Cavalieri C, Cavazzini Trebicka A (2000) *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 151, 17-28
3. Banfi S, Manfredi A, Pozzi G, Quici S, Trebicka A (1996) *Gazzeta Chimica Italiana* 126, 179-185
4. Banfi S, Montanari F, Pozzi G, Quici S, (1994) *Tetrahedron*, 50, 9025
5. Danks IP, et al., (1992); *Tetrahedron*, 48, 7679
6. Lee DA, et al., (1995) *Heterocycles*, 40, 131
7. Lindsey JS, et al., (1994) *Journal Organic Chemistry*, 52, 827
8. Montanari F, Casella I, (1994) *Metalloporphyrins catalyzed oxidations*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht,
9. Rocha Gonsalves et al., (1985) *Journal Heterocyclic Chemistry* 22, 931
10. Rocha Gonsalves et al., (1991) *Journal Heterocyclic Chemistry* 28, 635
11. Rothmund P, et al., (1941) *Journal American Chemistry Society* 63, 267